

**POLYAMIDE AND ITS USE**

**Patent number:** JP62156130  
**Publication date:** 1987-07-11  
**Inventor:** SAKASHITA TAKESHI; ZENITANI YURIMASA; IKEDA AKIO  
**Applicant:** MITSUI PETROCHEMICAL IND  
**Classification:**  
- **international:** C08G69/26; C08G69/36; C08K3/00; C08L77/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19860132880 19860610  
**Priority number(s):** JP19850204464 19850918

**Report a data error here**

**Abstract of JP62156130**

**PURPOSE:**To obtain a polyamide with randomly arranged structure, outstanding in impact resistance, mechanical properties, heat and water resistances, moldability, sliding capability, etc. giving specified MFR, by reaction between respective specific components such as terephthaloyl alkylenediamine in specified proportion. **CONSTITUTION:**A reaction is carried out through e.g., solution polycondensation process, between (A) 60-90 (pref. 65-80)mol% of terephthaloyl alkylenediamine component unit of formula I (X1 is 6-20) (B) 0-35 (pref. 0-25)mol% of isophthaloyl alkylenediamine component unit of formula II (X2 is 6-20), and (C) 5-40 (pref. 8-25)mol% of (i) aliphatic polyamide component unit with the number ratio of the methylene group in the main chain to the amide bond being 6-20 of formula III (X3 and X4 are each 4-20) or (ii) aliphatic polyamide component unit with the number ratio of the methylene group in the main chain to the amide bond being 4-20 of formula IV (X5 is 4-20) to obtain the objective polyamide with a MFR $\geq$ 0.1g/10min. (pref. 1-3,000g/10min.) determined under a load 10kg at 360 deg.C. A polyamide composition for molding compound can be obtained from said polyamide and filler such as silica.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-156130

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 69/26  
 C 08 K 3/00  
 C 08 L 77/00

識別記号

NSG  
 NSJ  
 CAM  
 K K Q

庁内整理番号

A-7142-4J  
 B-7142-4J

④公開 昭和62年(1987)7月11日

8416-4J 審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑭発明の名称 ポリアミドおよびその用途

⑯特 願 昭61-132880

⑰出 願 昭61(1986)6月10日

優先権主張 ⑱昭60(1985)9月18日 ⑲日本(JP) ⑳特願 昭60-204464

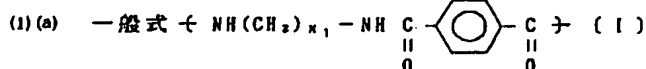
㉑発明者 阪下 健 岩国市青木町3丁目1番40号  
 ㉒発明者 銭谷 百合正 広島県佐伯郡大野町1665番地の95  
 ㉓発明者 池田 秋夫 大竹市御園1丁目3番4号  
 ㉔出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 ㉕代理人 弁理士 山口 和

## 明 細 書

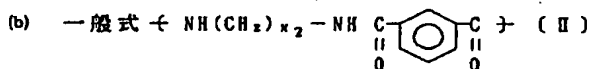
## 1. 発明の名称

ポリアミドおよびその用途

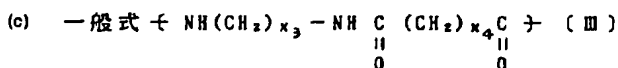
## 2. 特許請求の範囲



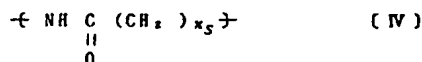
で表わされるテレフタロイルアルキレンジ  
 アミン成分単位が60ないし90モル%の範囲、



で表わされるイソフタロイルアルキレンジ  
 アミン成分単位が0ないし35モル%の範囲、  
 および

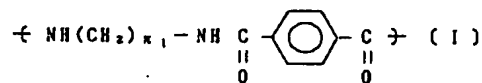


で表わされかつアミド結合に対する主鎖の  
 メチレン基数の比が6ないし20の範囲にあ  
 る脂肪族ポリアミド成分単位が5ないし40  
 モル%の範囲、または一般式

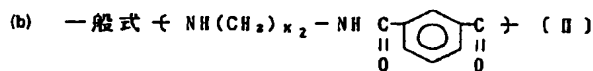


で表わされかつアミド結合に対する主鎖の  
 メチレン基数の比が4ないし20の範囲にあ  
 る脂肪族アミド成分単位が5ないし40モル  
 %の範囲(式中、 $x_1$ および $x_2$ はそれぞれ6  
 ないし20の整数を示し、 $x_3$ 、 $x_4$ および $x_5$ は  
 4ないし20の整数を示す。)から形成され  
 るランダム配列のポリアミドであり、かつ  
 360℃で10kgの荷重で測定したMFRが  
 0.1g/10min以上の範囲にあることによつて  
 特徴づけられるポリアミド。

(2)(A) (a) 一般式

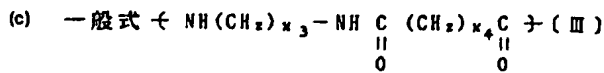


で表わされるテレフタロイルアルキレンジ  
 アミン成分単位が60ないし90モル%の範囲、

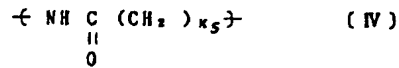


で表わされるイソフタロイルアルキレンジ  
 アミン成分単位が0ないし35モル%の範囲、

および



で表わされかつアミド結合に対する主鎖のメチレン基数の比が6ないし20の範囲にある脂肪族ポリアミド成分単位が5ないし4モル%の範囲、または一般式



で表わされかつアミド結合に対する主鎖のメチレン基数の比が4ないし20の範囲にある脂肪族アミド成分単位が5ないし40モル%の範囲(式中、 $x_1$ および $x_2$ はそれぞれ6ないし20の整数を示し、 $x_3$ 、 $x_4$ および $x_5$ は4ないし20の整数を示す。)から形成されるランダム配列のポリアミドであり、かつ360℃で10kgの荷重で測定したMFRが0.1g/10min以上の範囲にあることによつて特徴づけられるポリアミド、および

(B) 充填剤、

ン酸成分単位、アジピン酸成分単位とヘキサメチレンジアミンとから生成する結晶性コポリアミドが提案されており、さらに特公昭45-21116号公報、特公昭45-19712号公報、特公昭46-24249号公報などには芳香族ジカルボン酸成分単位とヘキサメチレンジアミン成分単位および脂肪族ポリアミド成分単位からなる非晶性透明コポリアミドが提案されている。後者は透明性、成形性には優れたものの、機械的特性、耐熱特性、耐水性が十分であるとは言えず、またフィラー配合によつて熱変形温度が高められることもないなどの欠点があつた。一方、前者の結晶性コポリアミドは、熔融成形ができしかも結晶性のためフィラーを配合することによつて熱変形温度を高めることができ、引張り強度および曲げ強度にも優れているが、耐衝撃性、耐熱老化性などが利用分野によつては不十分で成形用材料などの分野でこれらの物性がさらに改良された熱可塑性ポリアミドが求められている。

からなる成形材料用ポリアミド組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、機械的特性、耐熱特性、化学的物物理的特性および成形特性のいずれにも優れた性能を兼ね備えしかも耐衝撃性が改善された新規重合体であるポリアミドおよびその組成物に関する。さらに詳細には機械的特性、耐熱特性、耐衝撃性、耐水性、成形性などに優れた結晶性ポリアミドに関するものである。(従来技術)

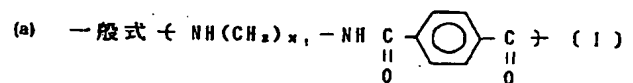
芳香族ジカルボン酸成分単位と脂肪族アルキレンジアミン成分単位とから形成される熔融成形可能なポリアミドが種々提案されている。例えば、本発明者らは、特開昭59-53536号公報に芳香族ジカルボン酸成分単位と脂肪族アルキレンジアミン成分単位とから形成される結晶性ポリアミドを提案しており、また特開昭59-155426号公報には芳香族ジカルボ

(発明が解決しようとする問題点)

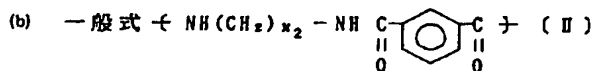
本発明者らは、成形用材料、摺動用材料などの用途に利用されるポリアミドがこのような状況にあることに鑑み、耐熱特性、耐衝撃特性および摺動特性に優れた新規なポリアミドを鋭意検討した。その結果、テレフタロイルアルキレンジアミン成分単位(a)、イソフタロイルアルキレンジアミン成分単位(b)および脂肪族アミド成分単位(c)からなるポリアミドが前記目的を達成する新規ポリアミドであり、該新規ポリアミドが機械的特性、耐熱特性、化学的物物理的特性および成形特性のいずれにも優れた成形用材料となることを見出し、本発明に到達した。

(問題点を解決するための手段) および (作用)

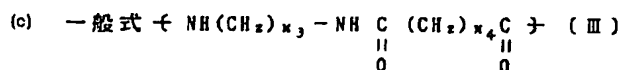
本発明によれば、



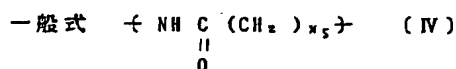
で表わされるテレフタロイルアルキレンジアミン成分単位が60ないし90モル%の範囲、



で表わされるイソフタロイルアルキレンジアミン成分単位が0ないし35モル%の範囲、および



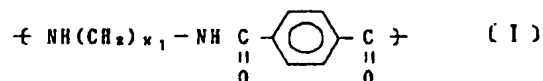
で表わされかつアミド結合に対する主鎖のメチレン基数の比が6ないし20の範囲にある脂肪族ポリアミド成分単位が5ないし40モル%の範囲、または一般式



で表わされかつアミド結合に対する主鎖のメチレン基数の比が4ないし20の範囲にある脂肪族アミド成分単位が5ないし40モル%の範囲(式中、 $x_1$  および  $x_2$  はそれぞれ6ないし20の整数を示し、 $x_3$ 、 $x_4$  および  $x_5$  は4ないし20の整数を示す。)から形成されるランダム配列のポリアミドであり、かつ360℃で10kgの荷重で測定したMPRが0.1g/10min以上の範囲にあることによつて特徴づけられるポ

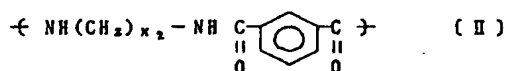
リアミド組成物が用途発明として提供される。

本発明のポリアミドを構成するテレフタロイルアルキレンジアミン成分単位(a)は、一般式(I)



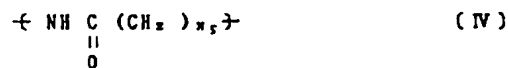
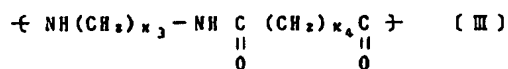
(式中、 $x_1$  は6ないし20の整数を示す)で表わされるテレフタロイルアルキレンジアミン成分単位であり、その含有率は60ないし90モル%、好ましくは62ないし85モル%、特に好ましくは65ないし80モル%の範囲である。該テレフタロイルアルキレンジアミン成分単位の含有率が90モル%より多くなると可とう性が低下し、耐衝撃性、耐熱老化性などが大巾に低下するようになる。また、該テレフタロイルアルキレンジアミン成分単位の含有率が60モル%より少なくなると、結晶性が大巾に低下し、耐熱性や耐水性などが大巾に低下するようになる。

また、本発明のポリアミドを構成するイソフタロイルアルキレンジアミン成分単位(b)は、一般式(II)



(式中、 $x_2$  は6ないし20の整数を示す)で表わされるイソフタロイルアルキレンジアミン成分単位であり、その含有率は0ないし35モル%、好ましくは0ないし30モル%、特に好ましくは0ないし25モル%の範囲である。該イソフタロイルアルキレンジアミン成分単位の含有率が35モル%より多くなると結晶性が低下し、耐熱性や耐水性などが大巾に低下するようになる。

本発明のポリアミドを構成する脂肪族アミド成分単位(c)は、一般式(III)または(IV)



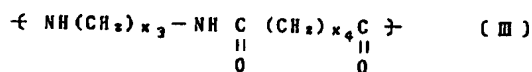
(式中、 $x_3$ 、 $x_4$  および  $x_5$  は4ないし20の整数を示す。)で表わされ、かつアミド結合に対する主鎖のメチレン基数の比が一般式(III)の場合には6ないし20の範囲にあり一般式(IV)の場合には4

ないし20の範囲にある脂肪族アミド成分単位であり、その含有率は5ないし40モル%、好ましくは5ないし30モル%、特に好ましくは8ないし25モル%の範囲である。該脂肪族アミド成分単位の含有率が40モル%よりも多くなるとガラス転移温度、耐熱性、耐水性などが低下するようになる。該脂肪族アミドのアミド結合に対する主鎖のメチレン基数の比が前記値より小さくなる可とう性、耐水性、耐熱老化性などが低下するようになり、また前記値よりも大きくなるとガラス転移温度、耐熱性が低下するようになる。

本発明のポリアミドを構成するテレフタロイルアルキレンジアミン成分単位およびイソフタロイルアルキレンジアミン成分単位中の脂肪族アルキレンジアミン成分単位は、炭素数が6ないし20の直鎖脂肪族アルキレンジアミンであり、具体的には、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,14-

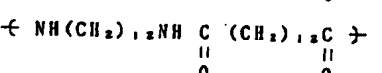
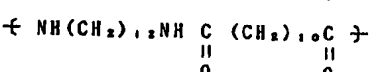
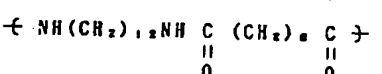
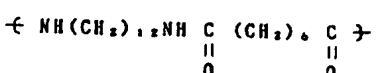
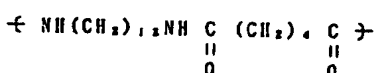
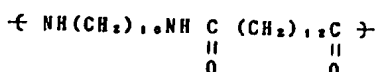
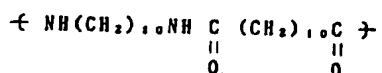
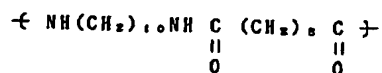
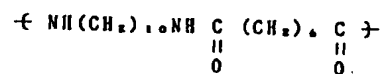
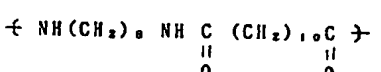
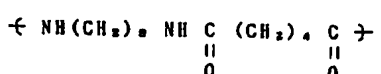
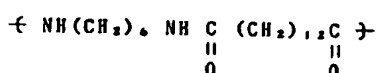
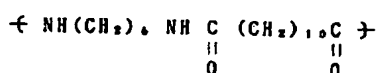
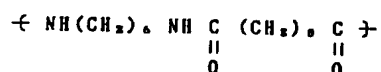
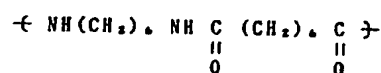
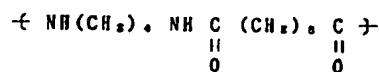
ジアミノテトラデカン、1,16-ジアミノヘキサデカン、1,18-ジアミノオクタデカン、1,20-ジアミノエイコサンなどの各成分単位を例示することができる。これらの脂肪族アルキレンジアミン成分単位のうちでは、1,6-ジアミノヘキサン成分単位、1,8-ジアミノオクタン成分単位、1,10-ジアミノデカン成分単位、1,12-ジアミノドデカン成分単位またはこれらの混合成分単位であることが好ましい。

本発明のポリアミドを構成する脂肪族アミド成分単位(II)のうちで一般式



で表わされる脂肪族アミド成分単位を構成する直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分は炭素数が4ないし20の直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分であり、具体的には、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカ

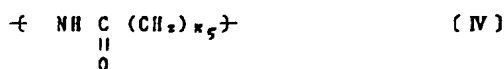
ン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,14-ジアミノテトラデカン、1,16-ジアミノヘキサデカン、1,18-ジアミノウンデカン、1,20-ジアミノエイコサンなどを例示することができる。また、脂肪族アミド成分単位を構成する直鎖脂肪族ジカルボン酸成分は炭素数が4ないし20の直鎖脂肪族ジカルボン酸成分であり、具体的にはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシリン酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、タブシン酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸などを例示することができる。前記一般式(III)で表わされる脂肪族アミド成分単位として具体的には、



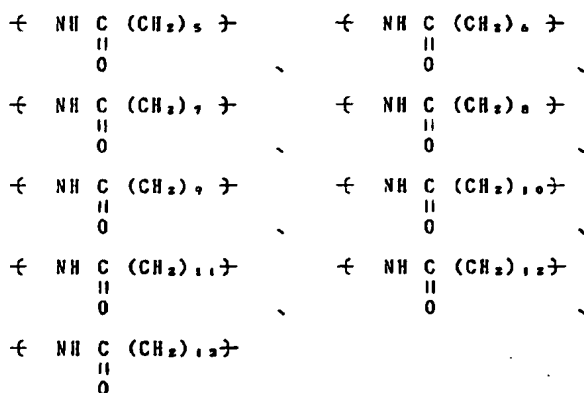
などを例示することができる。

本発明のポリアミドを構成する脂肪族アミド成

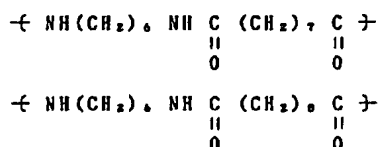
分単位(c)のうちで一般式 (IV)



で表わされる脂肪族アミド成分単位として具体的には、たとえば



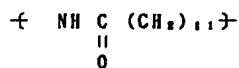
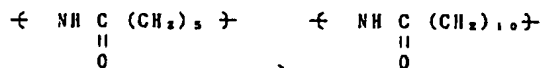
などを例示することができる。これらの脂肪族アミド成分単位のうちでは、



子末端が該アルキレンジアミン成分である場合には、末端アミノ基が低級カルボン酸でアシル化されていてもよいし、塩を形成しても差しつかえない。また、分子末端がテレフタル酸成分、イソフタル酸成分または脂肪族カルボン酸成分である場合には末端カルボキシル基が低級アルコールでエステル化されていてもよいし、アミンでアミド化されていてもよいし、塩を形成していてもよい。

本発明のポリアミドは30℃の濃硫酸に溶解する場合もあるし、不溶性の場合もある。いずれの場合にも、本発明のポリアミドは360℃、荷重10kgで測定したMFRが0.1g/10分以上、好ましくは1ないし3000g/10分の範囲である。本発明のポリアミドは濃硫酸に溶解する場合は、濃硫酸中30℃で測定した〔η〕が0.3ないし4dl/g、好ましくは0.3ないし3.5dl/g、特に好ましくは0.5ないし3dl/gの範囲である。

本発明のポリアミドは結晶性のポリアミドであり、その結晶化率は通常5ないし50%好ましくは10ないし40%の範囲である。



が好ましい。

本発明のポリアミドは、前記(a)成分および(c)成分がランダムに配列して結合し、鎖状構造を形成している場合もあるし、また(a)成分、(b)成分および(c)成分がランダムに配列して結合し、鎖状構造を形成している場合もある。ここで、鎖状構造とは直鎖状のみならず、分枝構造または相違する分子間で架橋構造を形成しているものをも包含する。これらのうちでは直鎖状ないし分枝状構造すなわち実質上鎖状構造のポリアミドが好適である。また、本発明のポリアミドの分子末端は(a)成分、(b)成分または(c)成分を構成するアルキレンジアミン成分、テレフタル酸成分、イソフタル酸成分、脂肪族カルボン酸成分のいずれであつてもよい。分

本発明のポリアミドの構成成分の組成、融点、極限粘度〔η〕、MFR、結晶化率は次の方法で求めた。

#### (1) ポリアミド構成成分の組成

ポリアミドまたはポリアミドの原料となるポリアミドオリゴマーのヘキサフルオロイソプロパノール溶媒中の<sup>13</sup>C NMR および元素分析値を併用することにより算出した。

#### (2) 融 点

理学電気社製 MJ-800-EYを用いて毎分10℃の昇温速度で樹脂の示差熱分析を行つて求めた。

#### (3) 極限粘度〔η〕

樹脂濃度の0.500g/dl、0.770g/dl、1.00g/dlの96重量%濃硫酸溶液の30℃における相対粘度を求め、これらの点から作図によつて〔η〕を求めた。なお、前記溶液の作製を30℃で行つた。

#### (4) MFR

JIS K-7210の方法に準拠し、360℃、荷重10kgで測定した。

## (5) 結晶化率

理学電気製ロータフレックス2075を用いてプレスシートの広角( $2\theta:70^\circ\sim 3^\circ$ )のX線状解析を行つて求めた。

本発明のポリアミドは、その構成成分単位であるテレフタロイルアルキレンジアミン成分単位(a)、イソフタロイルアルキレンジアミン成分単位(b)、脂肪族アミド成分単位(c)の各々に相当するジカルボン酸又はジカルボン酸ジハライドと前記各成分単位に相当するジアミンとを次の方法で反応させることにより製造することができる。

## (1) 溶液重縮合法

両者の原料を溶解することのできるベンゼン、トルエン、塩化メチレン、クロロホルム、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶媒中で、トリエチルアミンなどのハロゲン化水素補促剤の存在下に通常 $-5$ ないし $80^\circ\text{C}$ の範囲の温度で通常 $0.5$ ないし $5$ hr反応を行うことによつて重縮合を行うことによつて重縮合反応を行う方法。

成水を系外に除去することによつて製造する方法。加熱時間は押出機を用いる場合は通常 $1$ 分ないし $30$ 分の範囲の短い時間で充分である。また、オリゴマー合成時にリン酸、次亜リン酸ソーダ、リン酸オクチル、塩化銅等の触媒、安定剤等を添加してもよい。

## (4) 固相重縮合法

前記(1)~(3)の方法によつて合成したポリアミドまたは前記(3)のオリゴマーを通常 $250$ ないし $300^\circ\text{C}$ の温度範囲で $0.1$ ないし $10\text{mmHg}$ の減圧下または $\text{N}_2$ 中などの不活性ガス下で固相重縮合を通常 $1$ ないし $50$ hr行う方法。

本発明の成形材料用組成物は、前記ポリアミド(A)および充填剤(B)から構成される。充填剤としては粉末状、板状、繊維状あるいはクロス状物などの種々の形態を有する有機系または無機系の化合物であり、具体的には、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、タルク、ケイソウ土、クレー、カオリン、石英、ガラス、マイカ、グラファイト、二硫化モリブデン、セツコウ、ベンガラ、

## (2) 界面重縮合法

相当するジアミンと水酸化ナトリウムなどの塩化水素補促剤を水に溶解させ、ラウリル硫酸ソーダなどの界面活性剤を $0.1$ ないし $5$ 重量% / 水用い、この水溶液とトルエン、ベンゼン、塩化メチレン、クロロホルムなどの有機溶媒に溶解したハロゲン化アルキルを通常 $-10^\circ\text{C}$ ないし $50^\circ\text{C}$ の温度範囲で $0.5$ hrないし $2$ hr混合することによつて製造する方法。

## (3) 熔融重縮合法

ポリアミドの構成成分単位に相当するジカルボン酸、ジアミン、アミノカルボン酸又はそのラクタムあるいは相当するナイロン塩 $100$ 重量部に対して $\text{H}_2\text{O}$  $5$ ないし $40\text{wt}\%$ の存在下 $240^\circ\text{C}$ ないし $300^\circ\text{C}$ の範囲で $0.5$ hrないし $5$ hr反応させ( $\text{H}_2\text{O}$ は除去してもしなくてもよい)、まず(η)が $0.05$ ないし $0.3\text{dl/g}$ のオリゴマーを生成させる。そのオリゴマーを押出機、ニーダー重合器等を用いて $280$ ないし $360^\circ\text{C}$ の範囲で $1$ 分ないし $3$ hr熔融加熱することによつて生

二酸化チタン、酸化亜鉛、アルミニウム、銅、ステンレスなどの粉状、板状の無機系化合物、ガラス繊維、カーボン繊維、ホウ素繊維、セラミックス繊維、石綿繊維、ステンレススチール繊維などの繊維状の無機系化合物またはこれらのクロス状物などの2次加工品、ポリバラフエニレンテレフタルアミド、ポリメタフエニレンテレフタルアミド、ポリバラフエニレンイソフタルアミド、ポリメタフエニレンイソフタルアミド、ジアミドジフエニルエーテルとテレフタル酸(イソフタル酸)との縮合物、p(m)-アミノ安息香酸の縮合物などの全芳香族系ポリアミド、ジアミノジフエニルエーテルと無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸との縮合物などの全芳香族系ポリアミドイミド、全芳香族系ポリイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリイミダゾフエナンスロリンなどの複素環有化合物、ポリテトラフロロエチレンなどの粉状、板状、繊維状あるいはクロス状物などのこれらの2次加工品などを例示することができ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。これら

の充填剤はシランカツプラーやチタンカツプラーなどで処理したものも同様に使用することができる。

前記充填剤のうち、粉末状の充填剤としてはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、二酸化チタン、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフロロエチレンを使用することが好ましく、とくにグラファイト、二硫化モリブデンまたはポリテトラフロロエチレンを使用すると該組成物から得られる成形体の動摩擦係数、テーパ摩擦、限界PV値などの耐摩耗性が向上するようになるので好ましい。かかる充填剤の平均粒径は通常  $0.1\mu\text{m}$  ないし  $200\mu\text{m}$  の範囲、とくに  $1\mu\text{m}$  ないし  $100\mu\text{m}$  の範囲にあると前述の耐摩耗性が著しく向上するので好ましい。かかる充填剤の配合割合は該ポリアミド 100重量部に対して通常 0.1ないし 200重量部、好ましくは 0.5ないし 100重量部、とくに好ましくは 0.5ないし 50重量部の範囲である。

また、前記充填剤のうち、有機系の繊維状充填剤としてはポリパラフェニレンテレフタルアミド

繊維、ポリメタフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリパラフェニレンイソフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸またはイソフタル酸との縮合物から得られる繊維などの全芳香族系ポリアミド繊維を使用すると該組成物から得られる成形体の引張り強度、アイゾット衝撃強度などの機械的特性、熱変形温度などの耐熱特性などが向上するようになるので好ましい。さらに、前記充填剤のうちで無機系の繊維状充填剤としてはガラス繊維、カーボン繊維またはホウ素繊維を使用すると、該組成物から得られる成形体の引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率などの機械的特性、熱変形温度などの耐熱特性、耐水性などの化学的物性的特性などが向上するようになるので好ましい。前記有機系または無機系の繊維状充填剤の平均長は通常 0.1ないし 20mm の範囲、とくに 1ないし 10mm の範囲にあると、該組成物の成形性が向上しかつ該組成物から得られる成形体の熱変形温度などの耐熱特性、引張強度、曲げ強度などの機械

的特性などが向上するようになるので好ましい。前記有機系または無機系の繊維状充填剤の配合割合は該ポリアミド 100重量部に対して 5ないし 200重量部の範囲にあることが通常であり、好ましくは 5ないし 180重量部の範囲、とくに好ましくは 10ないし 150重量部の範囲である。

本発明のポリアミド組成物には、必要に応じて耐熱安定剤、耐候性安定剤、可塑剤、離型剤、滑剤、他の重合体などの添加剤を配合することができる。その配合割合は適宜である。該添加剤のうちで安定剤として具体的には、リン酸、次亜リン酸ソーダ、リン酸オクチル、トリストリデシルホスファイト、塩化第1(第2)銅、ヨウ化銅、ピロリン酸銅、ステアリン酸銅、ヨウ化カリウム、各種フェノール系安定剤などを例示でき、他の重合体として具体的にはナイロン-6、ナイロン6,6、ナイロン11、ナイロン-12などのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエーテル、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテ

ン共重合体などのオレフィン系弾性重合体またはその変性物などを例示することができる。

本発明のポリアミドまたはポリアミド組成物は通常の溶融成形、たとえば圧縮成形、射出成形または押し出し成形等によつて成形することができる。

#### (実施例)

次に、本発明のポリアミド組成物を実施例によつて具体的に説明する。試験片の調製法ならびに各性能の評価方法を次に示した。

また以下の表において使用した次の略号はそれぞれ次の化合物を示す。

TA :	テレフタル酸
IA :	イソフタル酸
AA :	アジピン酸
SA :	セバシン酸
DA :	1,10-デカンジカルボン酸
C.A. :	$\epsilon$ -アミノ-n-カプロン酸
L.A :	1,12-アミノラウリン酸
C.DA :	1,6-ジアミノヘキサン



C<sub>10</sub>DA: 1,6 - ジアミノデカン

( 試験片の作製および各物性の評価法 )

ポリアミドをクラツシャーによつて粉碎( 32メツシユパス )し、100℃、1mmHgの条件で12hr乾燥した後、該ポリアミドをプレス成形機により窒素雰囲気中 100kg/cm<sup>2</sup>の圧力下、濃硫酸可溶性ポリアミドの融点より20℃高い温度でホットプレスした後、20℃の温度でコールドプレスし、2mmないし10mm厚の圧縮成形板を作製した。これらの成形板を表1に記載の各試験片の寸法に切削加工した後温度23℃、相対湿度65%の雰囲気中に96hr放置した後試験に供した。

また、ガラス繊維配合品は粉碎、乾燥した所定量のポリアミドと所定量のガラス繊維( 平均長6mm、日東紡績KK製、チヨツブドストランドCS6PE-231 )を一軸押出機( L/D=28、20mmφ )に供給して混合し、約6mmのストランドン状として得た。試験片の作製はガラス繊維を配合しない場合と同様に行つた。

表 1

試 験 項 目	試 験 方 法	試 験 片 寸 法 (mm)
引張り強度	ASTM D 638	TYPE4 115 × 19 × 4
曲げ強度	ASTM D 790	63.5 × 12.7 × 2.0
曲げ弾性率	ASTM D 790	63.5 × 12.7 × 2.0
Izod衝撃強度	ASTM D 256、ノツチ付	63.5 × 12.7 × 4.0
熱変形温度	ASTM D 648、荷重18.6kg/cm <sup>2</sup>	127 × 12.7 × 2.0
テーバー摩耗	ASTM D 1044、CS-17、1kg、1000rpm	120φ × 2.0
動摩擦係数	松原式 CS-17、回転速度 0.2m/sec	外形25.6φ、内径20φ、高さ10
飽和吸水率	D 570、23℃、65% RH	TYPE4 115 × 19 × 4

## 実施例 1

テレフタル酸 247.2 g (1.488 M)、イソフタル酸 70.6 g (0.425 M)、セバシン酸 43.0 g (0.213 M)、ヘキサメチレンジアミン 247.2 g (2.128 M) およびイオン交換水 74 g を 1 ℓ オートクレープに仕込み、N<sub>2</sub> 置換を十分に行つた後、攪拌下 4 時間かけて 280℃ に昇温した。さらに、密べい状態のまま 280℃ で 1 時間反応を進行させた後攪拌を止め、オートクレープ底部から差圧 10 kg/cm<sup>2</sup> で反応混合物を取出した。N<sub>2</sub> 中 100℃、100 mmHg で一夜乾燥して低次縮合物を得た。この低次縮合物の (η) (conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、30℃) は 0.13 dl/g であつた。この低次縮合物を二軸押出機 (スクリュ-径 30mm、L/D=42、バレル温度 (℃) 30/200/280/330/330/330/330/330/330/325、第 4、第 6 ゾーン、第 8 ゾーンは大気開放ベント、回転数 80rpm、オリゴマー供給量 2 kg/hr、排気は N<sub>2</sub> パージ) によつて溶融下重縮合を進め (η) が 1.40 dl/g (conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、30℃)、融点が 315℃ のポリマーを得

た。このポリアミドの物性を表 2 に示した。

## 実施例 2 ~ 6、比較例 1、3 ~ 4

実施例 1 において、ポリアミド原料の各成分単位の種類及び仕込組成を表 2 に記載したものを表 2 に記載した量用いた他は、実施例 1 に記載した方法でポリアミドを合成した。結果を表 2 に示した。

## 実施例 7

テレフタル酸 232 g (1.40 M)、1,10-ジアミノデカン 241 g (1.4 M)、12-アミノラウリン酸 33.6 g (0.156 M) およびイオン交換水 120 g を 1 ℓ オートクレープに仕込み N<sub>2</sub> 置換を十分に行つた後攪拌下 4 時間かけて 270℃ に昇温した。さらにこの温度で 1 hr 反応した後、攪拌を止めオートクレープ底部から差圧 10 kg/cm<sup>2</sup> で反応混合物を取出した。N<sub>2</sub> 中 100℃、100 mmHg で一夜乾燥して (η) = 0.11 dl/g (conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、30℃) のオリゴマーを得た。このオリゴマーを 270℃、

1 mmHg の減圧下 8 hr 固相重合を行いポリアミドを得た。このポリアミドは濃硫酸に一部不溶であつた。また 360℃ 荷重 10 kg での MFR は 100 g 以上と良好な流動性を示した。結果を表 2 に示した。

## 比較例 2

実施例 3 においてポリアミド原料の各成分単位の仕込組成を表 2 に記載した量にかえ、また二軸押出機のバレル温度 (℃) を 30/200/320/360/360/360/360/360/360/350 に代えた他は実施例 3 に記載した方法でポリアミドを合成した。結果を表 2 に示す。

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
原 料	テレフタロイルアルキレンジアミン成分単位(a) 種 類	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA
	量 (モル%)	70	70	70	70	65	70	90
	イソフタロイルアルキレンジアミン成分単位(b) 種 類	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	—
	量 (モル%)	20	20	20	10	20	15	0
	脂肪族ポリアミド成分単位(c) 種 類	SA・C <sub>6</sub> DA	SA・C <sub>6</sub> DA	LA	LA	LA	CA	LA
物 性	量 (モル%)	10	10	10	20	15	15	10
	メチレン基数/アミド基数	7	8	11	11	11	5	11
	ポリアミド組成 (モル%) (a)成 分	70	71	69	70	66	70	90
	(b)成 分	19	19	20	11	20	10	—
	(c)成 分	11	10	11	19	14	20	10
	融 点 (℃)	315	313	314	308	305	315	303
	MFR (360℃、10kg) (g/10min)	80	70	75	120	>150	90	>150
	( $\eta$ ) (dl/g conc.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、30℃)	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4	(含不溶性成分) 21
	結 晶 化 率 (%)	20	21	24	25	21	20	—
	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	890	895	910	870	880	890	800
	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	1800	1750	1850	1700	1670	1720	1580
	曲げ弾性率 (× 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	45	44	43	40	40	43	38
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )、23℃、ノッチ付	6.0	6.2	6.5	7.0	7.5	7.0	7.0
	熱変形温度 (℃) 264psi	133	134	137	136	132	128	125
	耐熱老化性 (250℃、Air中2日保持後の曲げ強度保持率 (%))	70	72	85	88	78	68	80
	テーパー摩耗 ( $\Delta$ mg)	10	11	8	7	9	11	10
	動摩係数	0.22	0.23	0.20	0.21	0.22	0.25	0.28
	飽和吸水率 (%)	1.3	1.3	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3
	飽和吸水後の引張り強度保持率 (% )、23℃	88	89	94	92	90	85	90

表 2 (つづき)

		比 較 例			
		1	2	3	4
原 料	テレフタロイルアルキレンジアミン成分単位(a) 種 類	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA
	量 (モル%)	55	92	70	70
	イソフタロイルアルキレンジアミン成分単位(b) 種 類	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA
	量 (モル%)	35	3	20	30
	脂肪族ポリアミド成分単位(c) 種 類	LA	LA	AA・C <sub>6</sub> DA	—
物 性	量 (モル%)	10	5	10	0
	メチレン基数/アミド基数	11	11	5	—
	ポリアミド組成 (モル%) (a)成 分	58	92	70	70
	(b)成 分	34	3	20	30
	(c)成 分	10	5	10	0
	融 点 (℃)	280	357	330	322
	MFR (360℃、10kg) (g/10min)	>150	<0.1	15	30
	( $\eta$ ) (dl/g conc.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、30℃)	1.4	1.0	1.3	1.3
	結 晶 化 率 (%)	5	30	22	21
	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	870	650	830	820
	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	1610	1305	1600	1610
	曲げ弾性率 (× 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	43	55	48	50
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )、23℃、ノッチ付	4.0	1.5	2.7	3.0
	熱変形温度 (℃) 264psi	108	135	125	132
	耐熱老化性 (250℃、Air中2日保持後の曲げ強度保持率 (%))	50	30	58	60
	テーパー摩耗 ( $\Delta$ mg)	13	18	15	16
	動摩係数	0.40	0.25	0.31	0.27
	飽和吸水率 (%)	2.1	1.2	1.5	1.3
	飽和吸水後の引張り強度保持率 (% )、23℃	60	83	70	80

## 実施例 8 ~ 12、比較例 5 ~ 6

表 3 に記載したポリアミド60重量部とガラス繊維（日東紡績KK製、チヨツブドストランド CS6PE-231）40重量部、イルガノツクス245 の 0.3 重量部（チバガイギー社製）とを一軸押出機に供給してポリアミド組成物を作成した。結果を表 3 に示した。

表 3

		実 施 例					比 較 例	
		8	9	10	11	12	5	6
ポ リ ア ミ ド	製 造 例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 6	比較例 1	比較例 5
	テレフタロイルアルキレンジアミン成分単位(a) 種 類	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA	TA・C <sub>6</sub> DA
	モル%	70	71	69	70	70	56	70
	イソフタロイルアルキレンジアミン成分単位(b) 種 類	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA	IA・C <sub>6</sub> DA
	モル%	19	19	20	11	15	34	30
物 性	脂肪族ポリアミド成分単位(c) 種 類	SA・C <sub>6</sub> DA	DA・C <sub>6</sub> DA	LA	LA	CA	LA	—
	モル%	11	10	11	19	15	10	0
	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	2650	2700	2780	2750	2630	2510	2500
	曲げ弾性率 (× 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> )、23℃	130	132	128	127	127	110	143
	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )、23℃、ノッチ付	11.0	10.8	12.5	13.0	12.0	7.8	7.0
物 性	熱変形温度 (℃) 264psi	>265	>265	>265	>265	>265	160	260
	自然老化性	90	91	98	98	88	80	85
	(250℃、Air中2日保持後の曲げ強度保持率(%) )							

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和